

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akihiko ASAKAWA, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HERewith

FOR: COMPOSITION FOR FLUORORESIN POWDER COATING MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☒ Full benefit of the filing date of International Application No. PCT/JP02/10056, filed September 27, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-295296	September 27, 2001
Japan	2001-384426	December 18, 2001
Japan	2001-391622	December 25, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

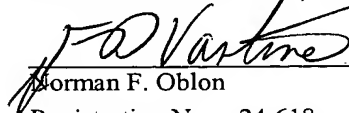
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年12月25日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-391622

[ST.10/C]:

[JP2001-391622]

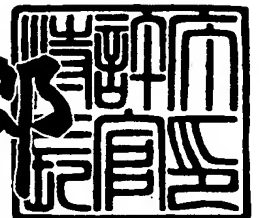
出 願 人
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年10月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3080342

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010896

【提出日】 平成13年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/03
C09D127/12

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 増田 祥

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 山内 優

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 鶴木 正夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素樹脂粉体塗料用組成物および塗膜を有する物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記粒子（１）および下記粒子（２）を含有する含フッ素樹脂粉体塗料用組成物であって、該粒子（１）と該粒子（２）とはその硬化温度が 1 5℃以上異なり、かつ、該粒子（１）と該粒子（２）とは実質的に独立状態で含有されていることを特徴とする含フッ素樹脂粉体塗料用組成物。

粒子（１）は、１，２－エポキシ基を有する含フッ素樹脂および該含フッ素樹脂を硬化させることができる硬化剤を含んでなる粒子である。粒子（２）は、１，２－エポキシ基を有する含フッ素樹脂および該含フッ素樹脂を硬化させることができる硬化剤を含んでなる粒子であり、粒子（１）とは含フッ素樹脂と硬化剤との組み合わせが異なる。

ただし、ここで硬化温度とは、上記粒子（１）、（２）における示差熱分析法（ＤＳＣ）による、硬化剤と含フッ素樹脂との硬化反応に基づく発熱ピークの立ち上がる温度を意味する。

【請求項 2】

塗膜を有する物品であって、該塗膜が請求項 1 に記載の塗料用組成物から形成されてなる塗膜である物品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素樹脂粉体塗料用組成物および該組成物から形成されてなる塗膜を有する物品に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

粉体塗料は無溶剤であることを特徴とし、近年、環境保護意識の高まりにより、その利用範囲が拡大してきている。なかでも含フッ素樹脂粉体塗料は、該含フッ素樹脂が特異的に有する耐候性能により、メンテナンスフリーの要求にも対応

でき、その利用増が期待される塗料でもある。かかる適用分野の拡大とともに、塗膜の表面光沢値に求められる幅も広がってきており、光沢の良好な塗膜のみでなく、高級感を与える光沢を抑えた艶消しタイプの塗膜も要求されてきている。

【0003】

艶消しタイプについては、従来はホワイトカーボン等の顔料粒子を添加して表面に微小凹凸を与える方法、表面にブリードアウトしやすいワックス等を添加して塗膜表面にワックス等からなる薄層を設ける方法などが取られてきた。しかし、ホワイトカーボンを添加する方法では、塗膜表面に顔料粒子が多く存在することから、またワックスを添加する方法についても、塗膜表面が含フッ素樹脂でないことから、含フッ素樹脂そのものの塗膜に比して耐候性能が劣るという問題があった。さらに前述された手法をとる限り、60度鏡面光沢値で40%台までしか下げることができず、ニーズの多い40%以下の光沢でかつ平滑な塗膜表面を得ることは非常に困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来の含フッ素樹脂粉体塗料が有する欠点を解決すべくなされたものであり、平滑な塗膜を形成でき、かつ、60度鏡面光沢値を30%から60%の範囲で任意に調節された塗膜を形成できる含フッ素樹脂粉体塗料用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

下記粒子(1)および下記粒子(2)を含有する含フッ素樹脂粉体塗料用組成物であって、該粒子(1)と該粒子(2)とはその硬化温度が15℃以上異なり、かつ、該粒子(1)と該粒子(2)とは実質的に独立状態で含有されていることを特徴とする含フッ素樹脂粉体塗料用組成物を提供する。

【0006】

粒子(1)は、1, 2-エポキシ基を有する含フッ素樹脂および該含フッ素樹脂を硬化させることができる硬化剤を含んでなる粒子である。粒子(2)は、1, 2-エポキシ基を有する含フッ素樹脂および該含フッ素樹脂を硬化させること

ができる硬化剤を含んでなる粒子であり、粒子（１）とは含フッ素樹脂と硬化剤との組合わせが異なる。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、塗膜を有する物品であって、該塗膜が上記の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物から形成されてなる塗膜である物品を提供する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明における含フッ素樹脂は、１，２－エポキシ基（以下、単にエポキシ基と記す。）を有する含フッ素樹脂であり、エチレン性不飽和基を有する含フッ素モノマー（X）を重合することにより得られる含フッ素重合単位（x）を有するものが好ましい。

【 0 0 0 9 】

該含フッ素モノマー（X）としては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブテンー１、パーフルオロヘキセンー１、パーフルオロノネンー１、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのフルオロオレフィン類、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（ヘプチルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類、（パーフルオロメチル）エチレン、（パーフルオロブチル）エチレンなどの（パーフルオロアルキル）エチレン類等が挙げられる。該含フッ素モノマー（X）は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。該含フッ素モノマー（X）としては、炭素数２～３のフルオロオレフィン類が好ましく、特にテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのフルオロエチレン類が好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明における含フッ素樹脂は、含フッ素重合単位（x）以外の重合単位（y）を有していてもよい。該重合単位（y）は、含フッ素モノマー（X）以外の重合性モノマー（Y）に基づく重合単位であることが望ましい。重合性モノマー（Y）としては、エチレン性不飽和基を形成する炭素原子に結合する水素原子がフ

ッ素原子に置換されていない重合性モノマーが好ましい。該重合性モノマー（Y）としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの重合性部位を有する重合性モノマーが挙げられる。重合性モノマー（Y）としては、ビニルエーテル類、オレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類（以下、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを総称するものとし、その他のアクリル酸誘導体も同様とする。）イソプロペニルエーテル類、イソプロペニルエステル類、クロトン酸エステル類、およびその他重合性モノマーが例示できる。なかでも、炭素数1～15の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有する化合物が好ましい。

【0011】

重合性モノマー（Y）は単独で用いてもよいし、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。具体的な重合性モノマー（Y）としては以下の化合物が挙げられる。

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、（パーフルオロアルキル）ビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、メチルイソプロペニルエーテル等のアルキルイソプロペニルエーテル類、脂肪酸イソプロペニルエステル類、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロヘキセン等のオレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー類、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ベオバ9およびベオバ10（シェル化学社製、炭素数9または10の分岐脂肪酸のビニルエステルの商品名）、パーサティック酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類、プロピオン酸アリル、酢酸アリル等の脂肪酸アリルエステル類、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸アミド等の（メタ）アク

リル酸アミド類、アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有モノマー類、イソプレン、ブタジエン等のジエン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、分子量100～3000のポリオキシアルキレン鎖を有する重合性モノマーなどが挙げられる。

【0012】

これらの内、重合性モノマー（Y）としては、アルキルビニルエーテル類、脂肪酸ビニルエステル類、アルキルアリルエーテル類、脂肪酸アリルエステル類、アルキルイソプロペニルエーテル類、脂肪酸イソプロペニルエステル類から選ばれる重合性モノマーが好ましく、アルキルビニルエーテル類が特に好ましい。

【0013】

本発明における含フッ素樹脂にエポキシ基を導入する方法は既知のどのような方法も採用できるが、重合単位（x）、重合単位（y）以外のエポキシ基を有する重合単位（z）を有するものが好ましい。重合単位（z）は、エポキシ基含有重合性モノマー（Z）を重合して得られるものが好ましい。重合性モノマー（Z）は、重合後、エポキシ基に変換することができる官能基を有するモノマーでもよい。

【0014】

該エポキシ基含有重合性モノマー（Z）としては、グリシジルアリルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0015】

本発明における含フッ素樹脂のエポキシ当量は、本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物から得られる塗膜に十分な耐衝撃性を与えることができることから2000g/当量以下が好ましく、該塗膜の柔軟性を保つことができることから200グラム/当量以上が好ましい。特に450～1200g/当量が好ましい。

【0016】

また、該含フッ素樹脂のテトラヒドロフラン中の30℃での固有粘度 η は、同様に本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物から得られる塗膜に十分な耐衝撃性を与えることができることから0.1dl/gが好ましく、該塗膜の柔軟性を保つことができることから2.0dl/gが好ましい。特に0.1～0.8dl/g

gであることが好ましい。また、含フッ素共重合体のDSCにより測定したガラス転移温度(T_g)は、本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物から得られる塗膜の透明性、耐溶剤性が良好であることから30℃以上が好ましく、該塗膜の透明性を良好に保てることから80℃以下が好ましい。特に35～60℃が好ましい。

【0017】

本発明における硬化剤は、本発明における含フッ素樹脂のエポキシ基と反応して含フッ素樹脂を硬化させることができるものであれば何でも採用できる。具体的には、アミノ基、ヒドラジド基、カルボン酸基、カルボン酸誘導体基もしくは水酸基などの官能基を2つ以上有する硬化剤、またはジシアンジアミドなどが挙げられる。特に、官能基としてカルボン酸基もしくはヒドラジド基を2つ以上有する硬化剤またはジシアンジアミドが好ましい。

【0018】

官能基を2つ以上有する硬化剤の具体例としては、デカンジカルボン酸などのジカルボン酸類、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジカルボン酸ジヒドラジド類が挙げられる。

【0019】

本発明において、エポキシ基を有する含フッ素樹脂と該含フッ素樹脂を硬化させることができる硬化剤を含んでなる粒子（以下、粒子（1）と記す。）と、エポキシ基を有する含フッ素樹脂と該含フッ素樹脂を硬化させることができる硬化剤を含んでなる粒子であり、粒子（1）における含フッ素樹脂と硬化剤の組合わせとは異なる組合わせの粒子（以下、粒子（2）と記す。）とは、その硬化温度が15℃以上異なることに特徴がある。本発明における硬化温度とは、粒子（1）、（2）を示差熱分析法（DSC）により昇温速度10℃/分で測定した際の、硬化剤と含フッ素樹脂との硬化反応に基づく発熱ピークの立ち上がる温度である。

【0020】

また、粒子（1）と粒子（2）とが、実質的に独立状で含有されていることが重要である。このような構成とすることにより、塗膜表面が平滑であると同時に

、艶消し効果が得られる。この理由は必ずしも明確ではないが、硬化塗膜が形成される途中で、該粒子（１）と該粒子（２）との相溶性が低下するとともに、微細な収縮作用により微細な凹凸が容易に得られると考えられる。さらに、該粒子（１）と該粒子（２）の混合割合を変えることにより、６０度鏡面光沢値を３０～６０％の範囲で任意に調節することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明において前記硬化温度を異なるものとするためには、粒子（１）における含フッ素樹脂と硬化剤の組合わせを、粒子（２）における含フッ素樹脂と硬化剤の組合わせと異なるものとする必要がある。含フッ素樹脂が同一で、異なる硬化剤であってもよいし、硬化剤が同一で含フッ素樹脂が異なる樹脂であってもよい。勿論、含フッ素樹脂、硬化剤ともに異なるものであってもよい。好ましくは、粒子（１）における硬化剤と、粒子（２）における硬化剤が異なることがよい。

【 0 0 2 2 】

さらに、粒子（１）と粒子（２）における含フッ素樹脂が同じ樹脂または同じ基本骨格を有する樹脂であり、粒子（１）における硬化剤が、ジシアンジアミドであり、粒子（２）における硬化剤が、官能基としてカルボン酸基またはヒドラジド基を２つ以上有する硬化剤であること好ましい。特に、粒子（１）と粒子（２）における含フッ素樹脂が同じ樹脂または同じ基本骨格を有する樹脂であり、粒子（１）における硬化剤が、ジシアンジアミドであり、粒子（２）における硬化剤が、官能基としてヒドラジド基を２つ以上有する硬化剤であること好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明における粒子（１）と粒子（２）とは、実質的に独立状で含有されることが重要である。したがって、該粒子（１）と該粒子（２）とは、通常は個別に製造される。例えば、それぞれの材料を、個別にヘンシェルミキサー等の混合機で粗混合を行った後、二軸もしくは一軸の、またはプラネタリータイプの押出機で熱溶融練合を行いクールロールで冷延後、ピンミル等の回転剪断粉碎、ジェットミル等の衝突型粉碎器を用いての粉碎等を行い、得られた粉末をメッシュによ

る分級、エアセパレーター等の分級を経て、粉末状組成物としてそれぞれの粒子（１）、（２）を得るのが一般的な製造方法である。

【 0 0 2 4 】

本発明における粒子（１）および粒子（２）の粒子径は、特に限定されないが、５０％体積平均粒子径として１５～２００μmが好ましく、さらに２０～１５０μmが好ましく、特に２０～１００μmが好ましい。なお、５０％体積平均粒子径とは、各粒子径における体積占有率を累積させていったときに全体の５０％占有率における粒子径である。

【 0 0 2 5 】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物によれば、粒子（１）と粒子（２）の含有割合により、制御された光沢値を持つ塗膜を形成することができる。粒子（１）と粒子（２）の割合は、質量比で粒子（１）／粒子（２）が１／５～５／１が好ましく、特に１／３～３／１であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物は、粒子（１）を含む粉体組成物（１'）と粒子（２）を含む粉体組成物（２'）とを個別に作成した後、該粉体組成物（１'）と該粉体組成物（２'）とを混合することにより製造される。該粉体組成物（１'）と該粉体組成物（２'）との混合は、通常はドライブレンド方法により行われる。本発明において、実質的に独立状態で含有されるということは、個々の粒子（１）と粒子（２）とが、粉体塗料用組成物中で独立して存在する場合とともに、個々の粒子（１）および／または粒子（２）がある程度会合もしくは固着していても、一つの粒子として振る舞えるような状態である場合も含むものである。

【 0 0 2 7 】

後者のある程度会合もしくは固着する場合には、塗装条件により、個々の粒子が分離して付着し不均一な塗膜が形成されるといった問題が回避される点で有利である。各粒子同士を会合させて固着する方法としては、例えば、それぞれの粉体組成物（１'）と粉体組成物（２'）のガラス転移温度（ T_g ）以上の雰囲気を持たせたチャンバー内で、個々の粉体組成物（１'）および／または粉体組成

物（2'）を造粒する方法等が挙げられる。

【0028】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物には、通常の粉体塗料で使用される顔料が使用できる。

本発明においては、含フッ素樹脂の樹脂特性を最大限発揮できるように、耐候性の良好な顔料が好適である。このような顔料としては、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ビスマス、表面処理酸化チタン等の金属酸化物系顔料、ペリレン、ジケトピロロピロール等の有機顔料等が挙げられる。

【0029】

本発明においては、体質顔料、防錆顔料等であっても、耐候性能を損なわない程度の添加量であれば使用できる。添加量としては10質量%以下、好ましくは5質量%以下が採用される。

【0030】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物においては、従来から塗料用途に使用されているその他の添加剤も適宜使用できる。該その他の添加剤の具体例としては、酸化防止剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、スリップ剤、触媒等が挙げられる。その他の添加剤の配合量（質量基準）は、含フッ素樹脂の100部に対して、5～150部程度の範囲から適宜選定される。

【0031】

また、本発明においては、含フッ素樹脂の耐候性能を損なわない範囲で、含フッ素樹脂以外の他の樹脂、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を併用してもよい。該他の樹脂、上記添加顔料、上記他の添加剤などは、前記粒子（1）および／または前記粒子（2）中に含有させてもよく、または本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物中に含有させてもよい。本発明においては、前記粒子（1）および／または前記粒子（2）中に含有させる態様がより好ましい。

【0032】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物によれば、各種物品表面に卓越した耐候性能を有し平滑でかつ艶消しタイプの塗膜を形成できる。各種物品の材質とし

ては、例えば、コンクリート、ALC（軽量気泡コンクリート）、GRC（ガラス繊維強化コンクリート）、CFRC（カーボン繊維強化コンクリート）、石、スレート、ガラス等の無機材、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂等の樹脂やゴムなどの有機材、アルミニウム、銅、真鍮、チタン、鉄、ステンレス鋼、亜鉛鋼板、鋼板等の金属材料、木材、さらにはFRP（ガラス繊維強化合成樹脂）、CFRP（カーボン繊維強化合成樹脂）等の有機無機複合材などが挙げられる。

【0033】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物は、これらの材質からなる物品に直接塗装してもよく、またプライマー等の表面処理を施した後、または下塗り等をした後に塗装してもよい。直接塗装したときに密着性が不十分な材質には、サンディング等の表面処理、下塗り処理を施した後に塗装することが好ましい。

【0034】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物は、例えば、以下のような物品の表面に塗装される。該物品としては、例えば、自動車、電車、ヘリコプター、船、自転車、雪上車、ロープウェイ、リフト、フォークラフト、自動二輪車等の輸送用機器、サッシュ、シャッター、貯水タンク、ドア、バルコニー、建築用外板パネル、屋根材、階段、天窓、コンクリート塀等の建築用部材、建築物外壁、ガードレール、歩道橋、防音壁、標識、高速道路側壁、鉄道高架橋、橋梁等の道路部材、タンク、パイプ、塔、煙突等のプラント部材、ビニールハウス、温室、サイロ、農業用シート等の農業用設備、電柱、送電鉄塔、パラボラアンテナ等の通信用設備、電気配線ボックス、照明器具、エアコン屋外器、洗濯機等の電気機器、およびそのカバー、モニュメント、墓石、舗装材、風防シート、防水シート、建築用養生シート等が挙げられる。

【0035】

本発明の含フッ素樹脂粉体塗料用組成物から形成された塗膜を有する物品は、表面が艶消し状態であり高級感を与える外観を有するとともに、含フッ素樹脂の持つ卓越した耐候性能を維持している。例えば、ステンレス鋼、リン酸亜鉛処理鋼板、真鍮等の金属材料からなる物品表面に、例えば、市販の静電粉体塗装

機、流動浸漬装置等によって均一に塗装した後、熱風炉、赤外炉、誘電加熱炉等で焼き付けすることにより、耐候性能が良好な塗膜を形成できる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下、実施例、比較例により本発明をより詳細に説明する。なお以下の実施例において部、%は特に規定のない限り質量基準で示す。

【 0 0 3 7 】

〔合成例 1〕

攪拌機が装着された内容積 3 0 0 0 m L のステンレス鋼製耐圧反応器に、キシレンの 1 0 0 0 g、シクロヘキシルビニルエーテル (CHVE) の 4 4 7 g、グリシジルビニルエーテル (GVE) の 1 4 5 g、炭酸カルシウムの 1 0 g およびパーブチルパーピバレート (PBPV) の 0. 7 g を仕込み、液体窒素による固化・脱気により液中の溶存酸素を除去した。次いで、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) の 5 8 3 g を導入した後、徐々に昇温し、温度 6 5 °C に維持して重合反応を行った。1 0 時間後に反応器を水冷して反応を停止した。この反応液を室温まで冷却した後、未反応モノマーをパージし、得られた反応液を珪藻土で濾過して未溶解固形物を除去し、固形分濃度 5 0 % の含フッ素共重合体 A の溶液を得た。この溶液を減圧乾燥することにより、固形の含フッ素共重合体 A を得た。該含フッ素共重合体 A のガラス転移温度は 5 5 °C であり、エポキシ当量は 8 0 0 g / 当量であった。

【 0 0 3 8 】

〔作成例 1〕

含フッ素共重合体 A の 6 5 0 g、アジピン酸ジヒドラジドの 4 0 g、ベンゾインの 4 g、BYK-3 6 4 P (商品名: BYK-Chemie 社製アクリル酸オリゴマー系レベリング剤) の 1 0 g および二酸化チタン (DuPont 社製の R 9 6 0 : 商品名) の 2 8 0 g を、高速ミキサー内に投入し 1 分間混合後、1 2 0 °C に温度調整した 2 軸練合機 (Prism 社製) で混練を行い、吐出された混練物を冷却ロールで冷延後、ジョークラッシャーで解砕を行った後にピンミルを用いて粉碎し、1 5 0 メッシュの網で分級を行い、5 0 % 体積平均粒子径 3 5 μ m

の粒子 a を得た。該粒子 a を示差熱分析装置（セイコーインスツルメンツ社製 DSC/220C）により分析したところ、ヒドラジド基とエポキシ基の反応に基づく発熱ピークの立ち上がり温度（反応開始温度）は 160℃であった。

【0039】

〔作成例 2〕

含フッ素共重合体 A の 650 g、ジシアンジアミドの 33 g、ベンゾインの 4 g、BYK-364P（商品名：BYK-Chemie 社製アクリル酸オリゴマー系レベリング剤）の 10 g および二酸化チタン（Dupont 社製の R960：商品名）の 280 g を、作成例 1 と同様に処理し、50%体積平均粒子径 34 μ m の粒子 b を得た。該粒子 b の反応開始温度を、作成例 1 と同様に測定したところ 180℃であった。

【0040】

〔実施例 1〕

前記粒子 a の 150 g と、前記粒子 b の 150 g とを遠心混合機により 30 秒間均一混合し、含フッ素樹脂粉体塗料用組成物 C を作成した。該組成物 C を、粉体静電塗装装置（日本パーカライジング社製の GX 静電塗装機）を用いて、-80 kV の荷電圧で 50 μ m の塗膜厚になるように、クロメート処理を行ったアルミニウム板の表面に塗装および焼付けを行った。なお、焼付けは熱風循環式乾燥機を用いて 200℃の雰囲気中で 20 分間行った。塗膜評価は、塗膜表面の目視観察および 60 度鏡面光沢値測定にて行った。塗膜表面が目視で平滑性に優れるものを良好とし、平滑性に劣るものを不良とした。また、耐候性評価として、サンシャインウエザオメーターで促進耐候性試験 3000 時間後の塗膜の光沢保持率を測定した。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【0041】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、粒子 a を 200 g とし、粒子 b を 100 g とする以外は、実施例 1 と同様に操作し、含フッ素樹脂粉体塗料用組成物 D を作成した。該組成物 D から実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【 0 0 4 2 】

〔実施例 3〕

実施例 1 において、粒子 a を 1 0 0 g とし、粒子 b を 2 0 0 g とする以外は、実施例 1 と同様に操作し、含フッ素樹脂粉体塗料用組成物 E を作成した。該組成物 E から実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【 0 0 4 3 】

〔比較例 1〕

前記粒子 a の 3 0 0 g を単独で含フッ素樹脂粉体塗料用組成物として用いる以外は、実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【 0 0 4 4 】

〔比較例 2〕

前記粒子 b の 3 0 0 g を単独で含フッ素樹脂粉体塗料用組成物として用いる以外は、実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【 0 0 4 5 】

〔比較例 3〕

作成例 1 で高速ミキサーに投入されたものに、さらに、S-380N1（商品名：Shamlock 社製アマイド WAX 系艶消し剤）10g を一緒に高速ミキサーに投入して、作成例 1 と同様に処理し、50% 体積平均粒子径 $36\mu\text{m}$ の粒子 c を得た。この粒子 c の 3 0 0 g を単独で含フッ素樹脂粉体塗料用組成物として用いる以外は、実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【 0 0 4 6 】

〔比較例 4〕

比較例 3 の、S-380N1 の代りに、艶消し剤として炭酸カルシウム 1 0 0 g を用いる以外は、比較例 3 と同様に処理し、50% 体積平均粒子径 $35\mu\text{m}$ の粒子 d を得た。この粒子 d の 3 0 0 g を単独で含フッ素樹脂粉体塗料用組成物と

して用いる以外は、実施例 1 と同様に塗膜を作成し、塗膜の評価を行った。評価結果は表 1 にまとめて示した。

【0047】

【表 1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
粉体塗料用 組成物	C	D	E	粒子 a 単独	粒子 b 単独	粒子 c 単独	粒子 d 単独
塗膜表面	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
60 度鏡面 光沢値 (%)	45	35	60	80	82	50	40
耐候性 (%)	95	93	91	90	93	65	61

【0048】

【発明の効果】

本発明によれば、フッ素樹脂の卓越した耐候性能を保持したままで、塗膜表面が平滑であり、かつ高級感を与える艶消しタイプの塗膜を形成できる含フッ素樹脂粉体塗料用組成物を得ることができる。さらに、艶消しの指標である 60 度鏡面光沢値を 30 % から 60 % の範囲内で任意に調節することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平滑な塗膜を形成でき、かつ、60度鏡面光沢値を30%から60%の範囲で任意に調節された塗膜を形成できる含フッ素樹脂粉体塗料用組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ基を有する含フッ素樹脂と、エポキシ基と反応するヒドロジド基などの官能基を2つ以上有する硬化剤またはジシアンジアミドとを含有する粒子(1)および粒子(2)が、実質的に独立状態で含有されてなる含フッ素樹脂粉体塗料用組成物であり、該粒子(1)の硬化温度と該粒子(2)の硬化温度が15℃以上異なるように、含フッ素樹脂と硬化剤を選択する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社